

RUBBER COMPOSITION FOR RUBBER MEMBER OF REFRIGERATOR

Patent Number: JP2060952
Publication date: 1990-03-01
Inventor(s): TSUTSUMI FUMIO; others: 03
Applicant(s):: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2060952
Application Number: JP19880213249 19880827
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/22 ; C08K3/00 ; C08K5/00 ; C08L21/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To provide a rubber composition which can give a crosslinked product having a modulus, a hardness and an elongation each in a specified range, excelling in impermeability to a fluorohydrocarbon gas and being desirable as a rubber material for a refrigerator by adding a specified amount of a filler to a rubber component based on a butyl rubber.

CONSTITUTION:20-200 pts.wt. filler (e.g., carbon black or calcium carbonate) is added to 100 pts.wt. rubber component containing at least 50wt.% butyl rubber to give a rubber composition which can form a vulcanizate of a 100% modulus (M100) of a value represented by the formula [wherein X is the amount (pts.wt.) of the filler added to 100 pts.wt. rubber component], a JISA hardness of 55-90 and an elongation of 200-1000%. This composition may contain a dispersion aid (e.g., a metal salt of a higher fatty acid), a plasticizer (e.g., castor oil), etc., in addition to the rubber component and the filler.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-60952

⑬ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月1日

C 08 L 23/22
C 08 K 3/00
5/00
C 08 L 21/00LCZ
KDY
KEG
LBG7107-4J
6770-4J
6770-4J
6770-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 冷凍機のゴム部材用ゴム組成物

⑯ 特 願 昭63-213249

⑰ 出 願 昭63(1988)8月27日

⑱ 発 明 者 堤 文 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑱ 発 明 者 森 川 明 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑱ 発 明 者 長 谷 川 守 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑱ 発 明 者 森 洋 二 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

明 細 書

1. 発明の名称

冷凍機のゴム部材用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ブチルゴムをゴム成分中に50重量%以上含有し、かつ充剤をゴム成分100重量部に対して20~200重量部配合したゴム組成物であって、この架橋物の100%モジュラス(M₁₀₀)が $M_{100} \geq 0.0077x^2 + 10$ (kgf/cm²) (ただし、式中、xは充剤のゴム成分100重量部に対する配合重量部を表す)、JIS A法による硬度(H_c)が55~90、および伸び(E₁₀₀)が200~1,000%である、ことを特徴とする分子中に水素原子を含むフロンガスを用いる冷凍機のゴム部材用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、冷凍機のゴム部材用ゴム組成物に関し、さらに詳細には特定のフロンガス、すなわち分子中に水素原子を含むフロンガスへの耐ガス透

過性に優れ、かつ柔軟性に富み、耐寒性に優れた冷凍機のゴム部材用ゴム組成物に関する。

〔従来の技術〕

自動車用エアコンディショナーの冷媒としては、従来、フロンガスR-12(CCl₂F₂)、R-11(CCl₃F)、R-113(CCl₂F₂)、R-114(C₂Cl₄)、R-115(C₂Cl₅F)が一般的に利用されてきたが、近年、フロンガスR-12、R-11、R-113は、大気層部のオゾン層を破壊することが明らかとなり、国際的にもフロンガスR-12、R-11、R-113の使用が規制されつつある。

その対策として、前記冷媒をフロンガスR-12、R-11、R-113から、R-22(CHClF₂)、R-142b(CH₂CClF₂)、R-134a(CF₃CH₂F)、R-123(CF₃CHCl₂)、R-152a(CH₃CHF₂)、R-141b(CH₂CClF₂)、R-133a(CH₃CH₂Cl)、R-143a(CH₃CF₃)などの分子中に水素原子を含む易分解性フロンガス(HCFCおよびHFC、以下「水素原子含有

フロンガス」という)への切り換えが進められている。

しかしながら、R-22、R-142b、R-134aなどの水素原子含有フロンガスは、R-12などに比較してエラストマーからなる材料に対する透過能力が大であり、従来のR-12などに用いられているニトリルゴムを主体とする加硫ゴム材料では、水素原子含有フロンガス(耐フロンガス)R-22、R-142b、R-134aなどの透過性が不充分であった。

このため、R-22、R-142b、R-134aなどの水素原子含有フロンガスに対しては、金属製パイプの利用が考えられるが、自動車の走行中の振動を受け騒音を発生すること、またボンネット内の配管レイアウトの自由度が少なくなるなどの問題がある。

また、ナイロンを主体とした樹脂ホースの検討も行われているが、やはり金属と同様の問題がある。このように、柔軟性があり、しかもR-22、R-142b、R-134aなどの水素原子含有

フロンガスへの耐ガス透過性に優れたフロンガスシール用ゴム材料が望まれていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、架橋物がR-22、R-142b、R-134aなどの分子中に水素原子を含むフロンガスに対して優れた耐透過性を有するゴム組成物を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、ブチルゴムをゴム成分中に50重量%以上含有し、かつ充填剤をゴム成分100重量部に対して20~200重量部配合したゴム組成物であって、この架橋物の100%モジュラス(M_{100})が $M_{100} \geq 0.0077x^2 + 10$ (kgf/cm^2) (ただし、式中、 x は充填剤のゴム成分100重量部に対する配合重量部を表す)、JIS A法による硬度(H.)が55~90、および伸び(E.)が200~1,000%である、ことを特徴とする分子中に水素原子を含むフロンガスを用いる冷凍機のゴム部材用ゴム組成物

を提供するものである。

本発明に使用されるブチルゴムとは、イソブチレンと数モル%のポリエン、例えばイソブレンとの共重合によって得られる合成ゴム、ハロゲン化ブチルゴム、共役ジエンユニットを含有したブチルゴム、あるいは変性ブチルゴムなどが含まれる。

市販されているブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム以外のブチルゴムの具体的な製造方法としては、下記のもの挙げられる。

①イソブチレンと、イソブレン、2,3-ジメチルブタジエンあるいはシクロペンタジエンとを共重合させる方法(米国特許第4,031,300号明細書、特開昭52-65792号公報)。

②ハロゲン化ブチルゴムを、金属アルコラート、還元された金属、あるいは $ZnO/RCOOH$ 、 $(RCOO)_2Zn/RCOOH/CaO$ (式中、 R は炭素数1~30のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、またはアリール基を表す)などの脱ハロゲン化水素剤を用いて共役ジエン単位含有ブチルゴム(共役ジエンブチルゴム)を製造する

方法(米国特許第3,965,213号明細書、特開昭48-90385号公報、特開昭53-42289号公報、特公昭57-14363号公報、特開昭59-84901号公報)。

③ブチルゴムに、リチウム、カリウム、あるいはナトリウムなどのアルカリ金属を付加したのち、脱水素化金属を行う方法。

④ブチルゴムに、リチウム、カリウム、あるいはナトリウムなどのアルカリ金属を付加したのち、イソブレン、ブタジエンなどの共役ジエンをグラフト重合する方法。

⑤ポリイソブチレン、ブチルゴム、またはハロゲン化ブチルゴムと、クロラニル、ナフトキノンなどのキノン化合物で溶液下、あるいは固体下で処理することにより変性する方法。

これらのブチルゴムのうち、ブチルゴム中に共役ジエン単位を含んでいる共役ジエンブチルゴム、該共役ジエンブチルゴムをマレイン酸、マレイン酸アミド、マレイン酸エステル、アクロレイン、アクリル酸などのジエノフィルによって変性した

ブチルゴム、あるいはキノン化合物で変性されたブチルゴムが好ましい。

なお、本発明で使用されるブチルゴムは、ヨウ素価が好ましくは20～50、さらに好ましくは25～45、または共役ジエン含量が好ましくは0.2～5モル%である。このブチルゴムのヨウ素価または共役ジエン含量が少ないと、不飽和結合が少なすぎて架橋が十分に生起せず、架橋物の M_{100} も低く、耐フロンガス透過性などの物性に劣り、一方ヨウ素価または共役ジエン含量が多すぎると、加工性に劣り、また耐フロンガス透過性が劣る。

また、このブチルゴムのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、30万～150万程度、好ましくは35万～100万程度であり、約30万未満では機械的強度などに欠けず、一方約150万を超えるものは合成しにくいというえ、加工性に劣り、また E_c が低く、耐フロンガス透過性が劣る。本発明のゴム組成物中におけるゴム成分は、前記ブチルゴム単独、あるいは他のゴム成分、すな

わちクロロブレンゴム、ハロゲン化エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ハロゲン化エチレン-プロピレンゴム、ハロゲン化エチレン-ブテン-1-ジエンゴム、ハロゲン化エチレン-ブテンゴム、高ビニル-ブタジエンゴム、高ビニル-イソブレンゴム、エビクロルヒドリン-ビスクロルメチルオキタセンゴム、塩素化ポリエチレン、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、エビクロルヒドリンゴムの群から選ばれた少なくとも1種のゴムとブレンドして用いられる。

ブチルゴムのゴム成分中の割合は50重量%以上、好ましくは60重量%以上であり、50重量%未満では耐フロンガス透過性が改良されない。

次に、本発明のゴム組成物は、ゴム成分として前記ゴムを主成分とするほか、充填剤をゴム成分100重量部に対して20～200重量部、好ましくは30～180重量部配合してなるものである。

ここで、充填剤としては、例えば表面積が10～3000 m^2/g (ASTM D3707)、かつジブチルフタレート (DBP) 吸油量が20～150 $\text{cc}/100\text{g}$ のカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、さらには石英微粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アスベスト、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填剤などを挙げることができるが、特に前記カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、マイカが好ましい。また、無機充填剤の場合には、シランカップリング剤などを併用することにより架橋物のモジュラスを上昇させることもできる。

これらの充填剤は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することもできる。

この充填剤の使用量が、ゴム成分100重量部に対して20重量部未満では、得られる架橋物の100%モジュラス (M_{100}) および硬度 (H.)

が低く、目標とする耐フロンガス透過性の小さい材料を得ることができず、一方200重量部を超えると充填剤の量が多すぎて架橋物の引張強度 (T.)、伸び (E.) が小さくなり、また耐フロンガス透過性も改良されない。

なお、本発明のゴム組成物は、前記ゴム成分と充填剤を主成分とするが、これ以外に通常使用される各種の配合剤を添加することができる。

これらの配合剤は、必要に応じて本発明のゴム組成物を製造する過程において添加されてもよいし、組成物製造後に添加されてもよい。

すなわち、分散助剤としては、高級脂肪酸およびその金属塩またはアミド塩；可塑剤としては、例えばポリジメチルシロキサンオイル、ジフェニルシランジオール、トリメチルシランオール、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体；軟化剤としては、例えば潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、ステアリン酸カルシウム；老化防止剤としては、例えばフェニレンジアミン類、フェスフェート類、キノリン類、クレゾール類、フェノ

ール類、ジチオカルバメート金属塩類；耐熱剤としては例えば酸化鉄、酸化セリウム、水酸化カリウム、ナフテン酸鉄、ナフテン酸カリウム；そのほか着色剤、紫外線吸収剤、燐剤、耐油性向上剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、清剤などを任意に配合できる。

これらのゴム組成物は、ロール、バンパリーミキサーなどの通常の混練り機によって、前記ゴム成分の架橋剤、例えば有機過酸化物と架橋助剤、樹脂系架橋剤、キノンジオキシム、ニトロソベンゼン、テトラクロロキノン、イオウと加硫促進剤、加硫助剤などを添加、混練りし、架橋可能なゴム組成物となしたのち、通常の架橋ゴム製造条件によって成形、架橋を行い、架橋物となすことができる。また、紫外線架橋も可能である。

ここで、有機過酸化物としては、例えば2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロ

オキシ)-p-ジイソプロピルベンゼンが好ましい。

有機過酸化物の配合量は、ゴム成分100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部であり、使用量が少なすぎるとゴム成分の架橋密度が低く、機械的強度、耐フロンガス透過性に劣り、一方多すぎるとゴム成分の架橋密度が高くなりすぎ、得られる組成物の伸びが低下する。

このゴム成分の有機過酸化物架橋に際して、2官能性のビニルモノマーなどを架橋助剤として使用することができる。かかる架橋助剤としては、以下の化合物が挙げられる。

すなわち、エチレン・ジメタクリレート、1, 3-ブチレン・ジメタクリレート、1, 4-ブチレン・ジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオール・ジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-メタク

ビルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシド、1-ブチルベンゾエート、1, 1'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキササン、2, 4-ジクロルベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、p-クロルベンゾイルパーオキシド、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレートなどが用いられる。

また、高温架橋に通することから、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレートが好ましい。また、シリコンゴム(1)を有効に架橋することから、ベンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-(ジ-1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(1-ブチルパ

リロイルジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアジンジチオール、トリアリルシアスレート、トリアリルイソシアスレート、ビスマレイミド、ビニル含有量の多いシリコンオイルなどである。

この架橋助剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対し、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.5~7重量部である。

樹脂架橋剤としては、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などが用いられる。

樹脂架橋剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部の範囲である。樹脂架橋剤の使用量が少ないと、架橋密度が低く、耐フロンガス透過性

が劣り、一方多いと架橋密度が高くなりすぎ、得られる架橋物の伸びが低下し、ひび割れなどが生じ、耐フロンガス透過性も満足できるものではない。

また、キノンジオキシム、ニトロソベンゼン、テトラクロロキノンなどの有機架橋剤なども用いることができる。これらの有機架橋剤の配合量は、通常、ゴム成分100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.5～7重量部である。

この有機架橋剤の使用量が多すぎても、少なすぎても、架橋密度に影響を与え、好ましい物性が得られない。

イオウと加硫促進剤、加硫助剤の配合系では、イオウの使用量は、ゴム成分100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲である。

また、加硫促進剤としては、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、ジチオカルバミン酸塩類、キサントゲン酸塩類、チウラム類、および混合促進剤などが用いられる。加硫促進剤の使用

量は、ゴム成分100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部の範囲である。

加硫助剤、すなわち加硫促進剤あるいは活性剤としては、亜鉛華、酸化マグネシウム、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸などが、通常のゴム配合時に用いられる使用量の範囲で配合される。

前記の加硫促進剤および加硫助剤の使用量が、この範囲から外れると、架橋密度が適性範囲から外れるため、架橋物の引張強度、伸び、耐フロンガス透過性が劣る。

なお、本発明のゴム組成物には、ゴム配合時に使用される老化防止剤を用いることができる。

前記架橋可能なゴム組成物を架橋するには、成形後、通常、100～180℃で数分間から2～3時間、10～200 kg/cm²の加圧下で一次架橋、さらに必要に応じて150～200℃で数分間～2時間、二次架橋して架橋物とする。

本発明のゴム組成物においては、このようにし

て得られる架橋物の100%モジュラス(M₁₀₀)が $M_{100} \geq 0.0077x^2 + 10$ (kg/cm²)、好ましくは $M_{100} \geq 0.0077x^2 + 15$ (kg/cm²) (ただし、式中、xは充塡剤のゴム成分100重量部に対する配合重量部を表す)、JIS A法による硬度(H.)が55～90、好ましくは60～85、および伸び(E.)が200～1,000%、好ましくは250～800の3条件を満足する必要がある。

架橋物の100%モジュラス(M₁₀₀)が $(0.0077x^2 + 10)$ 未満では、引張強度が低く、目標とする耐フロンガス透過性が得られない。

なお、この100%モジュラスを前記数値内とするためには、架橋剤の最適化などの手段を用いることにより達成することができる。

また、架橋物の硬度(H.)が55未満では引張強度が低く、一方90を超えると架橋物のE.が小さくなり、いずれにせよ目標とする耐フロンガス透過性が得られない。

なお、この硬度を前記数値内とするためには、架橋剤と充塡剤の種類、量の最適化などの手段を用いることにより達成することができる。

さらに、架橋物の伸び(E.)が200%未満、あるいは1,000%を超えると、フロンガス圧に耐える引張強度が不足し、いずれにせよ目標とする耐フロンガス透過性が得られない。

なお、この伸びを前記数値内とするためには、ブチルゴムの使用量および充塡剤、架橋剤の種類、量の最適化などの手段を用いることにより達成することができる。

本発明のゴム組成物を架橋して得られる架橋物は、耐フロンガス透過性に優れており、この特性を生かしてフロンガス、特に水素原子を含むフロンガスを用いる冷凍機のゴム部材、例えばホース、パッキン、シール材などに好適に用いられる。

(実施例)

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例中、各種の測定は、次の方法に基

った。

ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は、東ソー製、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を使用し、カラムはGMH3-GMH6-G6000H6を、キャリアーにはテトラヒドロフランを用いて測定した。

架橋物の物性は、JIS K6301に準拠して評価した。

フロンガス透過性は、ゴム組成物を後記配合処方にて混練りし、加硫を行い厚さ2mm、直径が50mmの円板状シートを作製し、これを第1図のフロンガス透過試験装置を用いてフロンガス透過試験を行った。

耐熱性は、ゲーマンねじり試験により評価した。

実施例1~14および比較例1~9

ポリマー(ゴム成分)の調製

ポリマーA

ヨウ素価14、Mw45万のブチルゴム100gを、クロルベンゼン1,000gに溶解したのち、テトラクロロー-*o*-ベンゾキノンを10g添

加し、150℃で30分間反応を行った。

得られたポリマーのヨウ素価は22で、Mwは42万であった。

ポリマーB

ヨウ素価14、Mw45万のブチルゴム45gと、テトラクロロー-*o*-ベンゾキノンを3gを、50ccブラベンダーで10分間混練りを行った。

循環オイルの温度は120℃、76rpmでローターを回転させた。得られたポリマーのヨウ素価は16で、Mwは38万であった。

ポリマーC

内容積3ℓのフラスコに窒素ガス気流下で塩素含量1.2重量%の塩素化ブチルゴム(日本合成ゴム製、JSR Butyl 1068)

100gを、トルエン1,000gに溶解させた。

次いで、酸化亜鉛3g、2-エチルヘキサン酸2gを添加したのち、リフラックス条件下で水を除去しながら2時間反応させた。

得られたポリマーの共役ジエン含量は、1モル%で、Mwは52万であった。

なお、共役ジエン含量は、紫外線吸光分析によって求めた。

ポリマーD

ヨウ素価14、Mw45万のブチルゴム45gと、*β*-ナフトキノンを10gを、50ccブラベンダーで10分間混練りを行った。循環オイルの温度は120℃、76rpmでローターを回転させた。

得られたポリマーのヨウ素価は27で、Mwは36万であった。

ポリマーE~F

溶媒にCH₂Cl₂、触媒にAとCを、を用いて-90~-100℃でイソプレン/イソブレンのカチオン重合を行い、下記ポリマーを得た。

	ヨウ素価	Mw
ポリマーE:	15	40万
ポリマーF:	25	20万
ポリマーG		

ポリマーCと同一の製造方法で、共役ジエンブチルゴムを得た。そのうち、ポリマー溶液下で無

水マレイン酸を1g添加し、80℃で1時間反応させたのち、ポリマーを脱溶媒し、乾燥した。

無水マレイン酸の付加量は、紫外線吸光分析により求め、0.8重量%が付加していることが確認された。また、このようにして得られたポリマーの共役ジエン含量は0.5モル%、Mwは50万であった。

ポリマーH

内容積5ℓのオートクレーブに、窒素ガス気流下で塩素含量1.2重量%の塩素化ブチルゴム(日本合成ゴム製、JSR Butyl 1068)100gを、*n*-ヘキサン1,000gに溶解させ、さらに2-エチルヘキサン酸亜鉛4g、2-エチルヘキサン酸カルシウム4gを添加したのち、100℃で2時間反応させた。

得られたポリマーの共役ジエン含量は0.8モル%、Mwは48万であった。

ポリマーI

前記ポリマーHを50ccブラベンダーを用い、無水マレイン酸をポリマーに対して0.5重量%

第 1 表

	ポリマー配合処方 (重量部)			100%モジュラス (M_{100}) (kg/cm ²)	引張強度 (T_s) (kg/cm ²)	伸び (E_s) (%)	硬度 (H _s)	フロンガス透過性 (フロンガス透過) (mg · cm/cm ² · day)	耐熱性 (T_c)
	ブチルゴム	クロロプレン	塩素化ポリエチレン						
実施例1	ポリマーA (100)	-	-	38	150	420	65	18 (022)	-43
実施例2	ポリマーA (70)	(30)	-	32	160	320	69	32 (022)	-40
実施例3	ポリマーA (70)	-	(30)	45	140	310	72	38 (022)	-38
実施例4	ポリマーB (100)	-	-	32	145	430	64	22 (022)	-44
実施例5	ポリマーC (100)	-	-	35	165	360	66	17 (022)	-43
実施例6	ポリマーD (100)	-	-	30	160	400	68	22 (022)	-43
実施例7	ポリマーC (100)	-	-	53	158	200	70	16 (022)	-42
実施例8	ポリマーII (100)	-	-	37	166	380	65	17 (022)	-43
実施例9	ポリマーI (100)	-	-	50	170	230	69	15 (022)	-42
実施例10	IR 1038 [※] (100)	-	-	34	177	360	66	20 (022)	-41
実施例11	ポリマーI (100)	-	-	42	165	320	66	15 (022)	-42
実施例12	ポリマーC (100)	-	-	36	164	350	66	2 (0134)	-43
実施例13	IR 1058 [※] (100)	-	-	35	165	350	66	7 (0134)	-42
実施例14	IR 1038 [※] (100)	-	-	36	165	360	66	8 (0142/022)	-42

・ 1) 日本合成ゴム株式会社、ハロゲン化ブチルゴム (塩素含量 1.2 重量%)

第 1 表 (続き)

	ポリマー配合処方 (重量部)			100%モジュラス (M_{100}) (kg/cm ²)	引張強度 (T_s) (kg/cm ²)	伸び (E_s) (%)	硬度 (H _s)	フロンガス透過性 (フロンガス透過) (mg · cm/cm ² · day)	耐熱性 (T_c)	備考
	ブチルゴム	クロロプレン	塩素化ポリエチレン							
実施例1	ポリマーA (40)	(60)	-	36	120	410	70	150 (022)	-36	
実施例2	ポリマーE (100)	-	-	16	135	470	65	60 (022)	-42	
実施例3	ポリマーF (100)	-	-	13	150	500	63	65 (022)	-43	
実施例4	NBR [※] (100)	-	-	65	210	370	75	15 (012)	-15	
実施例5	ポリマーA (100)	-	-	18	135	460	65	60 (022)	-42	
実施例6	IR 1038 [※] (100)	-	-	42	160	320	82	58 (022)	-41	イオウ 0.5 重量部
実施例7	NBR [※] (100)	-	-	65	210	370	75	450 (022)	-15	炭素ブラック 70 重量部
実施例8	ポリマーC (100)	-	-	90	120	150	92	85 (022)	-37	NBRブラック 100 重量部
実施例9	ポリマーC (100)	-	-	18	160	420	50	70 (022)	-45	NBRブラック 30 重量部

・ 1) 日本合成ゴム株式会社、ハロゲン化ブチルゴム (塩素含量 1.2 重量%)

・ 2) アクリロニトリル-ブタジエンゴム

添加して150℃で5分間混練りした。

得られたポリマーの無水マレイン酸付加量は0.3重量%、共役ジエン含量は0.4モル%、 M_w は45万であった。

ゴム組成物および架橋物の作製

前述のようにして得られたポリマーを用い、下記配合処方1により250ccプラストミルで混練りを行いゴム組成物を調製し、成形後、170℃で20分間、加硫を行い架橋物を作製した。

なお、実施例11は配合処方2を、また実施例10、13～14は、配合処方3によった。

この架橋物を用いて物性の評価に供した。

これらの結果を併せて第1表に示す。

配合処方1	(重量部)
ポリマー	100
HAFブラック	50 ¹⁾
酸化亜鉛(ZnO)	5
酸化マグネシウム(MgO)	10
ステアリン酸	1
TT ²⁾	2

ステアリン酸	1
タックロール250-3 ³⁾	12
塩化スズ($SnCl_2$)	2

*5) 住友化学御製、フェノールテルペン樹脂

第1表から明らかなように、本発明のゴム組成物からなる実施例1～9および実施例11は、従来のブチルゴムに較べて良好な耐フロングス透過性を示しており、また耐寒性、引張強度も良好である。また、これらの本発明のゴム組成物は、比較例4に示すNBRのフロングス12に対する耐フロングス透過性と同等の特性を有していることが分かる。

さらに、実施例10は、R22に対して良好な耐フロングス透過性を有し、実施例13～14は、R134a、R142b/R22に対して、それぞれ耐フロングス透過性に優れていることが分かる。

DM ⁴⁾	0.5
イオウ	1.0 ⁵⁾

*1) ただし、比較例6は70重量部、比較例8は100重量部、比較例9は30重量部用いた。

*2) テトラメチルチウラムジサルファイド

*3) ジベンズチアジルジサルファイド

*4) ただし、比較例5は0.5重量部用いた。

配合処方2 (重量部)

ポリマー	100
HAFブラック	50
酸化亜鉛(ZnO)	3
ステアリン酸	2
TT ¹⁾	1
イオウ	0.5
エチレンジスマレイミド	2

配合処方3 (重量部)

ポリマー	100
HAFブラック	50
酸化亜鉛(ZnO)	5
酸化マグネシウム(MgO)	12

(発明の効果)

本発明のゴム組成物から得られる気体物は、水素原子含有フロンガスの耐透過性に優れており、冷凍機用のゴム材料として有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、フロンガス透過試験装置の概略図である。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 弁理士 白井 道隆

第 1 図

